

N° D'ORDRE :

646

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

Par **M. G. PATEIN**

Docteur en Médecine, Lauréat de la Faculté de Paris
Pharmacien en Chef de l'Hôpital Lariboisière

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES SULFINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 janvier 1889, devant la commission d'examen

MM. TROOST, *Président.*

FRIÉDEL, } *Examinateurs.*
BOUTY, }

PARIS
IMPRIMERIE DES ÉCOLES
HENRI JOUVE

23 Rue Racine, 23

1889

N° D'ORDRE :

646

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

Par M. G. PATEIN

Docteur en Médecine, Lauréat de la Faculté de Paris

Pharmacien en Chef de l'Hôpital Lariboisière

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES SULFINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le /8 janvier 1889, devant la commission d'examen

MM. TROOST, *Président.*

FRIÉDEL, } *Examineurs.*
BOUTY, }

PARIS
IMPRIMERIE DES ÉCOLES
HENRI JOUVE

23 Rue Racine, 23

1889

ACADÉMIE DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

MM.

DOYEN HÉBERT, Professeur..... Géologie.

PROFESSEURS HONORAIRES { PASTEUR.
DUCHARTRE.

PROFESSEURS { DE LACAZE-DUTHIERS... Zoologie, Anatomie, Physio-
logie comparée.
HERMITE..... Algèbre supérieure.
TROOST..... Chimie.
FRIÉDEL..... Chimie organique.
O. BONNET..... Astronomie.
DARBOUX..... Géométrie supérieure.
TISSERAND..... Astronomie.
LIPPMANN..... Physique.
HAUTEFEUILLE..... Minéralogie.
BOUTY..... Physique.
APPELL..... Mécanique rationnelle.
DUCLAUX..... Chimie biologique.
BOUSSINESQ..... Mécanique physique et ex-
périmentale.
PICARD..... Calcul différentiel et Calcul
intégral.
POINCARRE..... Calcul des probabilités, Phy-
sique mathématique.
YVES DELAGE..... Zoologie, Anatomie, Physio-
logie comparée.
BONNIER..... Botanique.
DASTRE..... Physiologie.
DITTE..... Chimie.

PROFESSEURS ADJOINTS... { WOLF..... Physique céleste.
CHATIN..... Zoologie, Anatomie, Physio-
logie comparée.
JOLY..... Chimie.

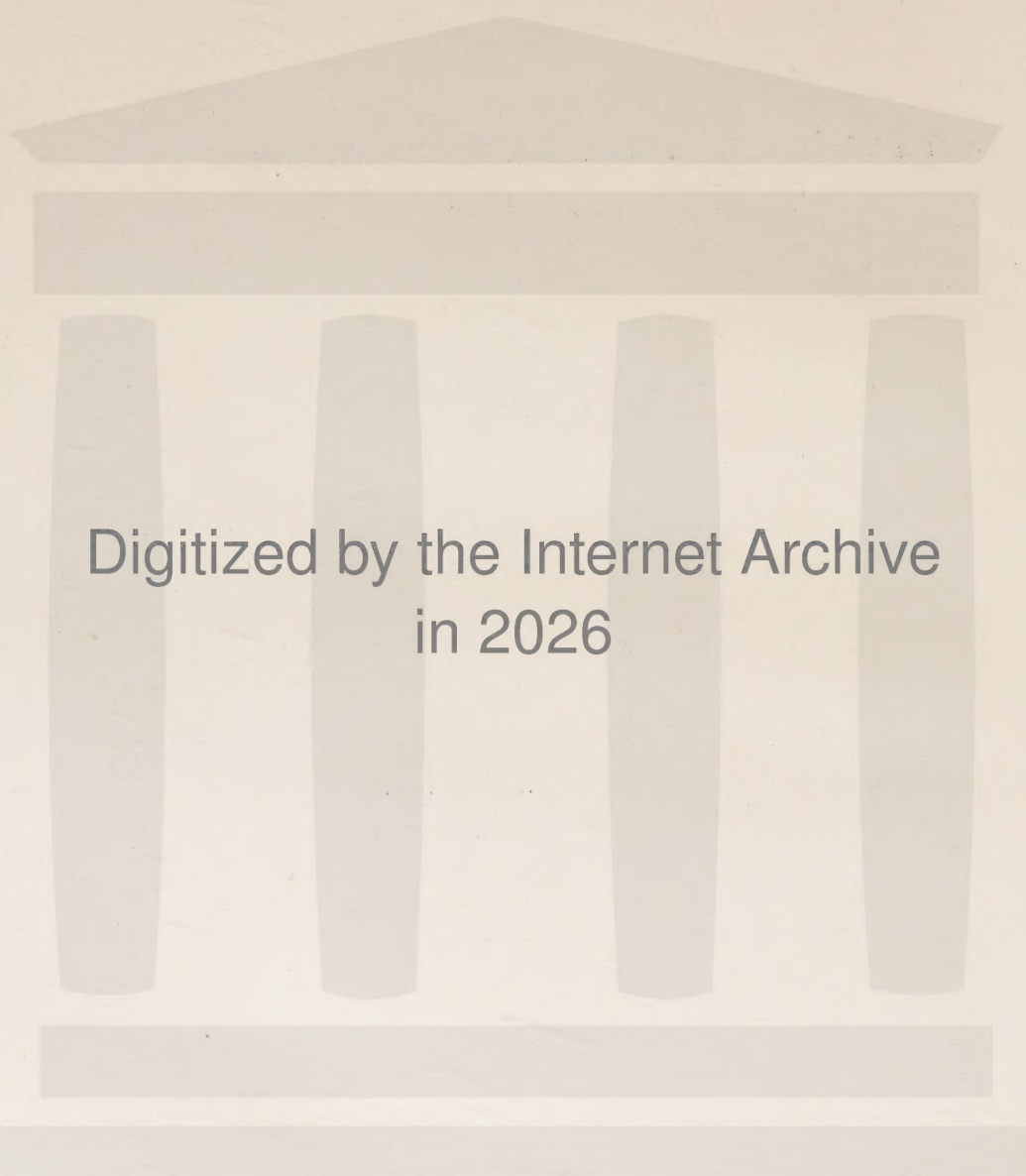
SECRÉTAIRE..... PHILIPPON.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. GAUTIER

Membre de l'Académie de Médecine

Hommage respectueux

G. PATEIN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554031_0013

PREMIÈRE THÈSE

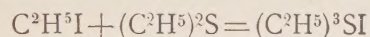
RECHERCHES

SUR

LES SULFINES

INTRODUCTION

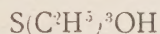
On trouve dans les *Annales de chimie et de physique* (1864) un résumé des recherches entreprises par Von Cœfele relativement à l'action réciproque des éthers iodhydrique et sulfhydrique de la série vinique : ce chimiste signale la formation d'un composé résultant de l'union des deux substances mises en présence qui se soudent molécule à molécule pour engendrer une molécule unique



dont la composition se rapporte au type

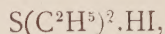


cet composé traité par l'oxyde d'argent donne

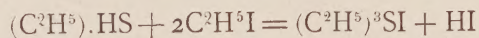


dont les propriétés alcalines excessivement énergiques sont entièrement comparables à celles de la potasse ; en remplaçant l'oxyde d'argent par un de ses sels, on obtient un composé salin. (*Ann. der. Chem. u. Pharm.* 1863-1864).

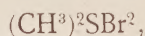
Les mercaptans ne se comportent pas de la même façon et si l'on traite le mercaptan éthylique par le sulfure d'éthyle au lieu d'obtenir un corps répondant à la formule



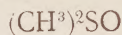
on aura



ainsi que l'a montré Cahours ; ce chimiste a de plus obtenu en traitant directement le sulfure de méthyle par le brome



corps qui traité à son tour par l'oxyde d'argent humide a donné.



« Le chlore *paraît* se comporter de la même manière, « mais il faut agir avec les plus grandes précautions.

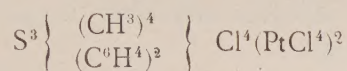
« Le sulfure d'allyle, chauffé en vase clos au bain-marie, avec de l'iodure de méthyle donne de même de « beaux cristaux d'iodure de triallylsulfine.

« Le sulfure d'éthyle est à peine attaqué par les bromures et iodures des radicaux diatomiques ; le sulfure de « méthyle au contraire se prête parfaitement à ces sortes « de réactions.

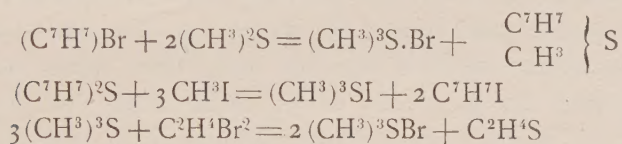
« Ces expériences confirment de la manière la plus « complète les idées que j'ai émises sur la saturation dans « mon travail sur les radicaux organo-métalliques (Cahours, *loco citato*).

Par l'action du bromure d'éthylène sur le sulfure de méthyle, Cahours avait obtenu le bromure d'une sulfine complexe, renfermant le radical éthylène et auquel, d'après l'analyse du chloroplatinate, il avait donné une formule reconnue inexacte par Dehn, qui a vu qu'il se formait en

réalité du bromure de triméthylsulfine et un bromure plus complexe ayant un chloroplatinate auquel il donne la formule peu probable et contestée par Cahours :

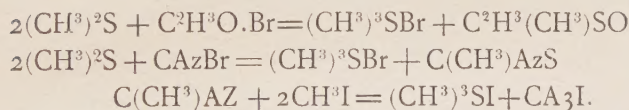


Cahours a vu enfin que le sulfure de méthyle n'agissait pas sur le bromure de benzyle comme sur le bromure de méthyle et qu'il se produisait dans les cas analogues un bromure de sulfine et un corps complémentaire :



(Comptes-rendus, 1875, tome 80, page 1317).

Le travail de M. Cahours se termine par l'étude de l'action, sur le sulfure de méthyle, du bromure de cyano-gène et du bromure d'acétyle, action résumée par les équations suivantes :



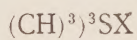
(Cahours. Comptes-rendus 1875. Tome 81).

Terminons cet exposé en disant que Klinger, en chauffant en tubes scellés de 160° à 190° une dissolution de deux molécules d'iodure de méthyle et d'une molécule de soufre cristallisé, dans du sulfure de carbone, a obtenu une huile épaisse où se sont formés des cristaux de $(CH^3)^3SI$.

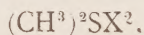
Il résulte de ces travaux que le soufre peut être tétravalent et donner des composés alcalins appelés sulfi-

nes dans lesquels il partage à quelques égards les propriétés que possède l'azote dans les amines, les deux atomicités supplémentaires du soufre tétratomique se comportant comme les deux atomicités supplémentaires de l'azote pentatomique.

Le point de départ de ce travail, fait dans le laboratoire de M. le Professeur Gautier qui nous l'a inspiré, était de voir si le bromure de Cahours se comportait avec l'ammoniaque comme le bromure d'éthylène et donnait des diamines; et si le brome pouvait y être remplacé par du cyanogène pour donner des dicyanures. Chemin faisant nous avons modifié le plan que nous nous étions tracé et étudié les propriétés de plusieurs corps que nous avons obtenus; dans la première partie de cette thèse nous résumons tout ce qui a rapport aux sulfines du type.



X étant un corps monovalent électronégatif; dans la seconde ce qui a rapport aux sulfures du type.



Ajoutons que tous ces corps sont déliquescents, au point que, de l'avis de Cahours, pour quelques-uns l'analyse paraît presque impossible; d'autres se préparent avec la plus grande difficulté; aussi dans la durée de ce travail avons-nous eu souvent recours à notre maître, M. le Professeur Gautier, qui ne nous a jamais ménagé ses conseils ni ses encouragements; qu'il nous soit permis de lui en adresser ici nos plus vifs remerciements.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

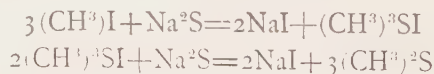
1^o PRÉPARATION DU SULFURE DE MÉTHYLE

Le procédé généralement employé est le suivant : on fait réagir le chlorure de méthyle sur une solution de monosulfure de potassium pur dans l'alcool méthylique placée au bain-marie ; lorsque cette solution n'absorbe plus de chlorure de méthyle, on chauffe ; il se dépose du chlorure de potassium et il distille du sulfure de méthyle qu'on recueille dans un récipient bien refroidi. Nous avons modifié légèrement ce mode de préparation et opéré de deux façons différentes, en employant tantôt le chlorure de méthyle, tantôt l'iodure, ce dernier nous ayant toujours donné de meilleurs résultats ; nous avons en outre remplacé le sulfure de potassium par le monosulfure de sodium cristallisé qui est d'un maniement plus commode et qu'il est facile de se procurer dans le commerce. Un kilogramme de ce monosulfure était dissous dans environ sept kilogrammes d'alcool méthylique ; la solution était placée dans un grand ballon muni d'un bouchon percé de deux trous dont l'un livrait passage à un tube à bromé, l'autre à un

tube abducteur communiquant à un réfrigérant; l'iodure de méthyle était placé dans le tube à brome et introduit par parties dans le ballon, car la réaction est très vive, assez vive même pour qu'une partie du sulfure de méthyle distille d'elle-même; une fois la quantité nécessaire d'iodure de méthyle introduite (800 grammes environ pour un kilogramme de monosulfure), on remplace le tube à brome par un tube à boules et l'on distille au bain-marie en ne recueillant que ce qui passe au-dessous de 50°; de cette façon il passe moins d'alcool méthylique et la précipitation par l'eau est plus facile; le liquide est recueilli dans un vase refroidi par la glace; précipité par l'eau, lavé, desséché sur le chlorure de calcium, et distillé le produit passe de 40° à 42°. Au lieu de jeter l'eau qui nous avait servi à la précipitation du sulfure de méthyle, nous l'avons fait évaporer et obtenu ainsi un résidu cristallin abondant que nous avons purifié par cristallisation; c'était l'iodure de triméthylsulfine; en effet l'analyse a donné :

		Théorie pour
		(CH ³) ³ SI
Matière=0 gr. 185		
CO ² =0,	1166, soit C=17 gr. 13 ⁰ / ₁₀₀	C=17,64 ⁰ / ₁₀₀
H ² O=0,	0762, soit H=4,	57 ⁰ / ₁₀₀ , H=4,42 ⁰ / ₁₀₀

D'où provient cet iodure de triméthylsulfine? est-il dû à la présence simultanée de sulfure et d'iodure alcoolique pendant la distillation? ou bien la réaction se passe-t-elle en deux phases? dans la première phase il se formerait de l'iodure de sulfine qui, dans la seconde, serait ramené à l'état de sulfure par excès de sulfure alcalin; on aurait dans ce cas les deux équations :



Nous dirons d'abord que la réaction de l'iodure de méthyle, très énergique cependant, ne s'achève qu'avec le concours de la chaleur; et qu'ayant ajouté la quantité voulue d'iodure de méthyle il reste du sulfure de sodium qui noircit l'acétate de plomb, alors qu'il n'en reste plus après la distillation. Nous avons fait l'expérience suivante : on a mélangé dans un ballon du sulfure et de l'iodure de méthyle, molécule à molécule, la température de chacun des corps étant 16° ; le ballon a été fermé par un bouchon de caoutchouc traversé par un thermomètre dont le réservoir plongeait dans le mélange; la température de ce thermomètre s'est élevée à 27° et s'y est maintenue tant que la réaction n'a pas été complète, c'est-à-dire tant qu'il s'est formé des cristaux d'iodure de triméthylsulfine, ce qui a duré environ 9 heures; à ce moment le thermomètre est revenu à la température du laboratoire : lorsqu'on mettra en présence du sulfure de sodium et de l'iodure de méthyle il tendra donc à se faire de l'iodure de triméthylsulfine, puisque c'est la réaction qui dégage le plus de chaleur; il reste à savoir si l'iodure de triméthylsulfine sera décomposé par le sulfure de sodium et dans quelles conditions; pour trancher la question nous avons mélangé deux solutions aqueuses, l'une de monosulfure de sodium et l'autre d'iodure de triméthylsulfine et nous avons distillé après avoir ajouté un peu d'alcool; il passait au-dessous de 60° , un liquide qui a été précipité par l'eau, lavé, desséché par le chlorure de calcium et redistillé; il bouillait entre 40 et 41° et se combinait au bichlorure de mercure; c'était donc bien du sulfure de méthyle provenant de la réaction du sulfure de sodium sur l'iodure de triméthylsulfine. Il y a donc tout lieu d'admettre que la formation du sulfure de méthyle est précédée de

celle de l'iodure de sulfine, au moins en grande partie et qu'il sera toujours utile d'employer dans cette préparation un excès de sulfure alcalin.

Avec le chlorure de méthyle la préparation ne présente rien de particulier; il ne se forme pas de chlorure de triméthylsulfine, mais le rendement a toujours été moindre; ce que nous attribuons à ce que le chlorure de méthyle non décomposé se dégage en entraînant des vapeurs de sulfure.

PRÉPARATION D'UN SULFURE D'ÉTHYLE

Nous avons employé pour cette préparation les mêmes procédés que pour la précédente; mais ici le chlorure d'éthyle est préférable à l'iodure; en effet avec celui-ci nous avons obtenu deux produits, l'un dont le point d'ébullition était 75° (certains ouvrages indiquent 73° pour le sulfure d'éthyle), l'autre passant de 85° à 90° ; ayant abandonné ces liquides à eux-mêmes, ils se remplirent bientôt de cristaux dont la formation continua pendant un temps très long; ces cristaux recueillis et analysés furent reconnus être de l'iodure de triéthylsulfine: voici les chiffres de l'analyse.

	Théorie pour
Matière = 0,1552	$(C^2H^5)^3 SI$
$CO^2 = 0,1665$ soit $C = 29,06 \%$	$C = 29,26 \%$
$H^2O = 0,0902$ soit $H = 6,41 \%$	$H = 6,09 \%$

Il peut donc, dans ce procédé rester de l'iodure d'éthyle en excès qui distille avec le sulfure et qui ne se

sépare qu'à la longue à l'état d'iodure de sulfine ; à ce moment-là, en redistillant le produit, on voit que la plus grande partie passe de 90° à 92° ; ce chiffre est voisin de ceux qui sont admis généralement.

Quand on remplace dans la préparation l'iodure d'éthyle par le chlorure, l'excès de celui-ci peut se séparer facilement par distillation fractionnée ; on n'a de plus à craindre aucune action de ce chlorure sur le sulfure formé, car ces deux corps chauffés en tubes scellés à 100° ne se combinent pas.

Nous avons voulu voir également si la nature de l'alcool employé pour dissoudre le mono-sulfure de sodium avait une influence et s'il était nécessaire d'employer de l'alcool méthylique pour le sulfure méthylique et de l'alcool éthylique pour le sulfure éthylique ; nous avons trouvé qu'on pouvait employer indifféremment l'un ou l'autre alcool ; l'esprit de bois a l'avantage de dissoudre une bien plus forte proportion de sulfure de sodium et d'être d'un prix moins élevé ; quand on veut se servir d'alcool éthylique, on obtient une dissolution plus concentrée en dissolvant d'abord le sulfure dans l'eau et ajoutant ensuite de l'alcool à 90° , de façon que le degré alcoolique soit environ 60° .

PRÉPARATION DES IODURES DE SULFINES

Les iodures de sulfines se forment avec la plus grande facilité ; il n'y a qu'à laisser en contact les mélanges, en proportion théorique, des iodures et sulfures alcooliques ; il n'y a nul besoin de chauffer comme l'indiquent quelques auteurs ; la réaction est complète à froid au bout d'un à plusieurs jours. Dehn a ainsi obtenu l'iodure de triméthyl-

sulfine $(\text{CH}^3)_3\text{SI}$, corps soluble dans l'eau, l'alcool, insoluble dans l'éther, se colorant en brun à l'air d'après l'auteur, ce qui est un peu exagéré; il peut également se former en chauffant à 100° de l'acide iodhydrique avec du sulfure de méthyle ou du mercaptan (Dehn. *Ann. der Chem. u. pharm.*). Klinger en chauffant en tubes scellés de 160° à 190° une dissolution de 2 molécules d'iodure de méthyle et de 1 de soufre dissous dans le sulfure de carbone a obtenu une huile épaisse, qui abandonne au repos des cristaux d'iodure de triméthylsulfine (*Deutsche chemische gesellschaft.* Tome X, page 1880)..

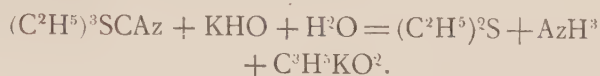
Dehn a de même obtenu l'iodure de diéthyl-méthylsulfine $(\text{CH}^3)(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{SI}$, en mélangeant le sulfure d'éthyle et l'iodure de méthyle, c'est un liquide visqueux. Enfin Cahours a préparé l'iodure de diméthyléthylsulfine $(\text{CH}^3)_2(\text{C}^2\text{H}^5)\text{SI}$ en mélangeant l'iodure d'éthyle et le sulfure de méthyle.

En essayant la même réaction sur les homologues supérieurs, en faisant agir par exemple, l'iodure de méthyle sur le sulfure d'éthyle et d'amyle on n'obtient pas l'iodure de méthyle-éthyle-amyle-sulfine, mais les iodures d'éthyle et d'amyle et de l'iodure de triméthylsulfine (Saytzeff).

Ces iodures traités par l'oxyde d'argent humide échangent leur iode contre un oxhydrile, et donnent des bases énergiques analogues à la potasse.

Ayant entre les mains une certaine quantité de ces iodures qui nous venait de la préparation des éthers sulthydriques, nous avons cherché à préparer quelques corps dont la description nous paraissait incomplète : les cyanures par exemple. Gauhe s'était occupé de cette question et s'exprime ainsi : « En chauffant une solution alcoolique α d'iodure de triéthylsulfine avec le cyanure d'argent, il

« se forme par la précipitation d'iodure d'argent, la triéthylsulfinecyanine $(C^2H^5)^3SCAz$ en évaporant la solution alcoolique, on obtient un sirop, puis des aiguilles incolores longues d'un centimètre, très flexibles. En chauffant cette triéthylsulfinecyanine avec les alcalis, ou même l'eau à 120° , au lieu d'avoir un acide de la formule $(C^2H^5)^3S.CO.OH$ on obtient un mélange d'ammoniaque, de sulfure d'éthyle et d'acide propionique :



Nous ne connaissons aucune analyse démontrant la réalité de ces faits et l'existence du corps auquel Gauhe donne la formule $(C^2H^5)^3SCAz$. En refaisant l'expérience, nous avons vu que les résultats étaient les mêmes, qu'on fasse agir le cyanure d'argent à froid ou à chaud, et que le corps obtenu est non pas un cyanure simple, mais un cyanure double de sulfine et d'argent. Voici comment nous avons opéré : on a pris de l'iodure de triéthylsulfine que l'on a mis dans de l'alcool à 90° avec un excès de cyanure d'argent ; la température s'est élevée par suite de la formation d'iodure d'argent, ou plutôt d'un iodocyanure, et, après filtration la solution a été soumise à l'évaporation dans le vide, en présence d'acide sulfurique ; on obtient ainsi une masse de cristaux presque purs répondant à la formule $(C^2H^5)^3SCAz.AgCAz$. Pour les purifier complètement, on les dissout dans la plus petite quantité possible d'alcool absolu et on ajoute de l'éther à 65° ; le corps dissous se précipite sous forme sirupeuse et cristallise au bout d'un certain temps dans le vide sec. Ce résultat était facile à prévoir ; les sulfines sont des alcalis, en tout point semblables à la potasse, leurs cyanures doivent jouir des pro-

priétés du cyanure de potassium, et donner des cyanures doubles solubles, avec le cyanure d'argent ; pour démontrer complètement l'inexactitude du fait avancé par Gauhe, nous avons chauffé à 100° pendant soixante-douze heures, trois tubes scellés contenant de l'alcool et les mélanges suivants :

Le premier . . $(\text{CH}^3)^3\text{SI} + 2\text{AgCAz}$

Le second . . $(\text{CH}^3)^3\text{SI} + \text{AgCAz}$

Le troisième . $(\text{CH}^3)^3\text{SCAz}.\text{AgCAz} + (\text{CH}^3)^3\text{SI}$

D'après Gauhe, il devrait y avoir, au moins dans les deux derniers cas, production de sulfine-cyanine et séparation d'iodure d'argent : or, dans mes trois tubes, j'ai obtenu, après évaporation, une combinaison argentique, et j'ai pu constater dans les deux derniers tubes, qu'une partie de l'iodure de sulfine était restée en liberté ; c'est qu'en effet le cyanure d'argent forme d'abord un cyanure double qui n'est pas décomposé par l'iodure de sulfine ; ce qui le prouve surabondamment, c'est notre troisième expérience, dans laquelle on traite une molécule de cyanure double par une molécule d'iodure de sulfine ; on retrouve chacun de ces corps à la fin de l'opération.

Gauhe admet la formation d'iodure d'argent qui se sépare ; cela ne peut être non plus. Pour le démontrer, nous avons pris une molécule d'iodure d'argent que nous avons traitée par une molécule de triméthylsulfinecyanine obtenue comme nous le dirons plus loin, et après filtration, évaporation et purification par précipitation de la solution alcoolique par l'éther à 65° nous avons eu des cristaux répondant à la formule $(\text{CH}^3)^3\text{SCAz}.\text{AgI}$.

Théorie pour

Matière = 0, 2358 (CH³)³SCAz.AgI
CO² = 0, 1202 soit C=13,90 % C = 14,20 %
H²O = 0, 0622 soit H= 2,93 % H = 2,66 %

Or ce sel se présente sous le même aspect que le cyanure double; il est également soluble dans l'alcool et traité par l'azotique laisse dégager de l'acide cyanhydrique, tandis qu'il se forme de l'azotate de triméthylsulfine et qu'il se dépose de l'iodure d'argent. Nous avons donc là une nouvelle preuve que Gauhe ne peut avoir obtenu la sulfine-cyanine, puisqu'elle devrait dissoudre l'iodure d'argent pour former un iodocyanure, si le cyanure double de sulfine et d'argent ne se formait pas.

CHAPITRE II



PRÉPARATION. — On a pris l'iodure de triméthylsulfine qu'on a placé dans de l'alcool à 90° avec du cyanure d'argent en excès (1 molécule de $(\text{CH}^3)_3\text{SI}$ pour 2 molécules de AgCAz) ; après un contact de quelques heures et plusieurs agitations le liquide a été filtré et le précipité retenu sur le filtre lavé à l'alcool à 90° ; les liqueurs alcooliques évaporées jusqu'à consistance sirupeuse ont abandonné dans le vide sec un résidu cristallisé qui a été soumis à l'analyse et a donné les résultats suivants :

Premier dosage.

Théorie.

Matière = 0,2534

$\text{CO}^2 = 0,2252$ d'où $\text{C} = 24,29 \%$ $\text{C} = 25,31 \%$

$\text{H}^2\text{O} = 0,0968$ d'où $\text{H} = 4,49 \%$ $\text{H} = 3,79 \%$

Second dosage.

Matière = 0,322

$\text{CO}^2 = 0,2868$ d'où $\text{C} = 24,28$

$\text{H}^2\text{O} = 0,112$ d'où $\text{H} = 3,86$

L'argent a été également dosé à l'état de chlorure d'argent, obtenu en précipitant le cyanure double par un léger excès d'acide chlorhydrique et faisant bouillir de façon à chasser l'acide cyanhydrique.

Théorie.

Matière = 0,3502

$\text{AgCl} = 0,2060$ d'où $\text{Ag} = 44,23 \%$ $\text{Ag} = 45,56 \%$

Les chiffres précédents, quoique concordants, s'éloignant sensiblement des chiffres théoriques, nous avons purifié la matière; pour cela nous avons dissous celle-ci dans la plus faible quantité possible d'alcool absolu et ajoutée de l'éther à 65°; la cristallisation fut instantanée et les cristaux lavés à l'éther puis desséchés à l'air libre furent analysés de nouveau.

Premier dosage.

$$\text{Matière} = 0,2685$$

$$\text{AgCl} = 0,161 \text{ d'où } \text{Ag} = 45,10 \%$$

Deuxième dosage.

$$\text{Matière} = 0,3548$$

$$\text{CO}^2 = 0,3208 \text{ d'où } \text{C} = 24,65 \%$$

$$\text{H}^2\text{O} = 0,1284 \text{ d'où } \text{H} = 4,02 \%$$

Le cyanogène a été dosé également; pour cela un poids connu de matière était dissous dans l'alcool à 90°, la solution étendue d'eau distillée était précipitée par un excès d'azotate d'argent; le précipité était recueilli sur un filtre taré, lavé, desséché à l'étuve et pesé :

Premier dosage.

Théorie.

$$\text{Matière} = 0,5092$$

$$\text{AgCAz} = 0,5625 \text{ d'où } \text{CAz} = 21,41 \% \quad 21,94 \%$$

Second dosage.

$$\text{Matière} = 0,365$$

$$\text{AgCAz} = 0,49 \text{ d'où } \text{CAz} = 21,73 \%$$

Ces chiffres sont assez satisfaisants; nous avons tenu à doser tous ces éléments, d'une part, pour nous dispenser du dosage du soufre qui offre dans ces composés tant de difficulté; d'autre part, à cause des écarts sensibles que donne le carbone, écarts que nous attribuons à la difficulté d'obtenir ces corps absolument purs, ainsi qu'à la résistance qu'opposent les cyanures à la combustion.

PROPRIÉTÉS. — Ce corps se présente sous la forme d'aiguilles blanches, non déliquescentes; lorsqu'il est obtenu par évaporation il est formé de petits cubes; il se dissout dans l'eau, mais en abandonnant un petit résidu de cyanure d'argent; l'eau produit donc une légère dissociation; il est soluble dans l'alcool en grande proportion, insoluble dans l'éther.

Il fond à 145° - 146° , et peut être maintenu à cette température sans altération; mais si l'on chauffe davantage il se décompose, dégage des vapeurs et laisse un résidu charbonneux.

Traité par l'acide azotique ou un autre acide, il perd une moitié de CAz à l'état de CAzH et il se forme un sel correspondant de triméthylsulfine tandis que le cyanure d'argent se dépose; dans le cas cependant de l'acide chlorhydrique, l'argent se sépare à l'état de chlorure.

L'azotate d'argent produit un précipité de cyanure argentique; les iodures de sulfine ne produisent aucun précipité en solution alcoolique.

La solution de sel distillée avec un léger excès de cyanure de potassium a dégagé de l'ammoniaque et du sulfure de méthyle: l'ammoniaque a été reconnue à son odeur et à sa réaction sur le tournesol; le sulfure de méthyle à son odeur, son point d'ébullition, son insolubilité dans l'eau.



PRÉPARATION. — Traiter une solution alcoolique d'une molécule d'iodure de triéthylsulfine par deux molécules de cyanure d'argent; évaporer dans le vide en présence d'acide sulfurique; reprendre la masse par l'alcool absolu et ajouter de l'éther à 65° ; il se sépare un liquide sirupeux

que l'on fait cristalliser par évaporation dans le vide sec ; cette cristallisation peut être fort longue à obtenir.

Première analyse (cristaux non purifiés par l'éther).

Matière = 0,3662	Théorie.
CO ² = 0,4690 soit C = 34,92 %	C = 34,44
H ² O = 0,1960 soit H = 5,91 %	H = 5,38

Deuxième analyse (cristaux purifiés).

Matière = 0,2864
CO ² = 0,3554 soit C = 33,83 %
H ² O = 0,1526 soit H = 5,91 %

Dosage de cyanogène.

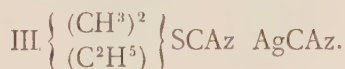
Matière = 0,233
AgCAz = 0,223 soit CAz = 18,54 %
CAz = 18,63.

PROPRIÉTÉS. — Ce sel se présente sous la forme de masse cristalline, déliquescente ; on peut cependant l'obtenir sous forme de longues aiguilles en soumettant à une évaporation rapide une solution alcoolique fortement éthérée ; mais dès que l'on veut dessécher ces aiguilles dans le vide sec, elles commencent par fondre et se prennent encore en masse. La solubilité dans l'eau est la même que pour le composé méthylique ; dans l'acool le corps est soluble en toutes proportions, et il suffit d'une quantité très faible pour que les cristaux prennent l'état liquide ; l'éther ne dissout pas le cyanure double.

Le point de fusion est situé à 25°-26° ; il suffit de fort peu de chose pour le faire varier ; à cette température le corps ne s'altère pas, mais il se décompose rapidement si on la dépasse.

L'action des acides est la même que pour l'homologue

inférieur ; la distillation avec le cyanure de potassium donne de l'ammoniaque et du sulfure d'éthyle, résultat conforme à ce qu'obtenait Gauhe avec le corps qu'il prenait pour un cyanure simple.



PRÉPARATION. — Pour préparer ce corps on a dissous dans l'alcool à 90° une molécule d'iodure de diméthyléthylsulfine et on a ajouté deux molécules de cyanure d'argent ; le liquide filtré a été évaporé dans le vide en présence d'acide sulfurique ; le résidu cristallin a été dissous dans l'alcool absolu, et précipité par l'éther à 65° ; on a alors évaporé définitivement dans le vide sec, opération qui est un peu longue.

Voici les résultats des analyses :

Premier dosage.	Théorie.
Matière = 0,2238	
CO ² = 0,2302 d'où C = 28,04 % C = 28,68 %	
H ² O = 0,091 d'où H = 4,51 % H = 4,38 %	
Deuxième dosage.	
Matière = 0,2644	
CO ² = 0,2734 d'où C = 28,23 %	
H ² O = 0,1096 d'où H = 4,65 %	

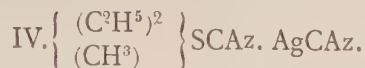
3° Dosage de l'argent.

L'argent a été dosé à l'état de chlorure d'argent en traitant comme précédemment le sel double par un léger excès d'acide chlorhydrique.

	Théorie.
Matière = 0,326	
AgCl = 0,1854 d'où Ag = 42,79 Ag = 43,02.	

PROPRIÉTÉS. — Ce corps se présente en masse cristalline fort déliquescente, soluble en toutes proportions dans l'alcool, insoluble dans l'éther ; le point de fusion est 78°-79°.

L'action des acides est la même que sur les cyanures doubles précédemment décrits.



PRÉPARATION. — Pour préparer ce corps on a dissous dans l'alcool à 90°, l'iodure de diéthylméthylsulfine, liquide visqueux résultant de l'action du sulfure d'éthyle sur l'iodure de méthyle ; la solution a été additionnée de la quantité théorique de cyanure d'argent, et soumise à l'évaporation dans le vide, en présence d'acide sulfurique ; le résidu qui a mis fort longtemps à cristalliser a été repris par l'alcool absolu et précipité par l'éther anhydre ; la masse visqueuse ainsi obtenue a été soumise à l'évaporation dans le vide sec ; au bout d'un certain temps la cristallisation s'est produite.

Voici le résultat des analyses :

Premier dosage.	Théorie.
Matière = 0,4966	
CO ² = 0,5706 d'où C = 31,33 %	C = 31,69 %
H ² O = 0,2244 d'où H = 5,02 %	H = 4,90 %
Deuxième dosage.	
Matière = 0,2684	
CO ² = 0,3088 d'où C = 31,37 %	
H ² O = 0,1234 d'où H = 5,10 %	
Troisième dosage (de l'argent).	Théorie.
Matière = 0,1864	
Ag Cl = 0,1012 d'où Ag = 40,82 %	Ag = 40,25 %

PROPRIÉTÉS. — Ce composé est un des plus déliquescents et des plus difficiles à obtenir. Il n'y aurait qu'à répéter pour sa solubilité et ses réactions ce que nous avons dit précédemment. Il fond à 45°-46°.

On voit donc que ces quatre cyanures doubles sont susceptibles de cristalliser; ils sont fort déliquescents, sauf le composé triméthylque, et ils le sont d'autant plus que le radical éthyle y entre en plus forte proportion; il en est de même pour les points de fusion qui vont en diminuant à mesure que la proportion du radical méthyle diminue également.

CHAPITRE III

CYANURES DE SULFINES

Après avoir obtenu les cyanures doubles de sulfines et d'argent, nous avons cherché s'ils pouvaient servir à la préparation des cyanures de sulfines eux-mêmes. Pour cela, deux moyens ont été employés : la cyanure de potassium et l'hydrogène sulfuré.

1° EMPLOI DU CYANURE DE POTASSIUM. — On a opéré comme pour les carbylamines ; le cyanure double dissous dans l'eau a été additionné d'une solution concentrée de cyanure de potassium et le liquide soumis à la distillation. Dans le cas de la triméthylsulfine, voici ce qui s'est passé : le liquide distillé avait une odeur fortement ammoniacale et bleussait le papier de tournesol ; il contenait une partie non miscible à l'eau qui a été neutralisée par l'acide chlorhydrique et redistillée ; le point d'ébullition fut 40°, chiffre très voisin du point d'ébullition du sulfure de méthyle ; il s'est donc formé, dans cette réaction de l'ammoniaque et du sulfure de méthyle et ce sont les seuls corps volatils.

Le cyanure de triméthylsulfine est donc un composé fixe, et nous avons cherché à l'isoler par les dissolvants, après traitement au cyanure de potassium, ce qui ne nous a conduit à aucun résultat.

2° EMPLOI DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ. — Le cyanure double ayant été dissous dans l'alcool, on y a versé une solution alcoolique titrée d'hydrogène sulfuré, en quantité suffisante pour précipiter l'argent; celui-ci n'était pas ainsi précipité entièrement; en solution aqueuse la précipitation fut complète et le produit filtré soumis à l'évaporation dans le vide sec. Le résidu fut soumis à l'analyse qualitative; par les acides il se dégagait un gaz troublant l'eau de chaux, c'était de l'acide carbonique; par les persels de fer il y avait coloration rouge sang, indiquant la formation d'un sulfocyanure; ce procédé ne peut donc donner un produit pur, et il faut renoncer à l'emploi des cyanures doubles pour obtenir les cyanures de sulfines.

Nous avons alors cherché à les obtenir directement, comme les iodures de sulfine, en traitant les sulfures de méthyle et d'éthyle par les éthers cyanhydriques, carbylamines et nitriles.

3° ACTION DE L'ACÉTONITRILE SUR LES SULFURES D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE. — Nous avons chauffé en tubes scellés un mélange de sulfure de méthyle et d'acétonitrile (dans la proportion d'une molécule de l'un pour une molécule de l'autre); la température a été maintenue plusieurs heures à 120°, et après refroidissement les tubes ont été ouverts; il n'y avait aucune pression et l'aspect du liquide n'avait pas changé; ce liquide a été soumis à la distillation fractionnée et on a pu assez facilement recueillir deux produits, l'un passant aux environs de 75° (acétonitrile), l'autre aux environs de 40° sulfure de méthyle; on ne constatait aucune trace de cyanure: pas de dégagement

d'acide cyanhydrique par l'acide chlorhydrique étendu, etc...

Avec le sulfure d'éthyle et l'acétonitrile les résultats ont été également négatifs ; il n'y a donc pas de réaction directe des nitriles sur les sulfures alcooliques, et s'il y en avait une il y a tout lieu de penser que le produit obtenu ne serait pas un véritable cyanure comme l'est celui de triméthylsulfine.

4° ACTION DES CARBYLAMINES SUR LES SULFURES DE MÉTHYLE ET D'ÉTHYLE. — On a chauffé en tubes scellés un mélange de sulfure de méthyle et de méthylcarbylamine, dans la proportion d'une molécule de l'un pour une molécule de l'autre ; la température a été maintenue à 120° pendant plusieurs heures et les tubes ont été ouverts ; il n'y avait aucune pression et l'aspect du liquide n'avait pas changé ; on a pu séparer par la distillation fractionnée les deux liquides inaltérés l'un passant vers 40° et l'autre vers 60° ; on constata d'ailleurs en traitant ces liquides par l'eau que celle-ci ne retenait aucune trace de cyanure de sulfine.

Les résultats furent les mêmes en traitant le sulfure d'éthyle par la méthylcarbylamine ; il n'y a donc pas d'union directe des sulfures alcooliques et des carbylamines, ce qui n'a rien d'étonnant ; on sait qu'on n'a pu d'aucune façon combiner directement l'ammoniaque avec ces sulfures et que les carbylamines présentent dans leurs réactions les plus grandes ressemblances avec l'ammoniaque.

Ces différents moyens ayant échoué, il ne nous restait plus pour obtenir les cyanures de sulfines qu'une seule ressource, c'était de faire agir directement l'acide cyanhydrique sur les oxydes de sulfines ; ce moyen nous a réussi

partiellement ; voici comment on a opéré : on a préparé l'iodure de triméthylsulfine, puis on a fait agir dessus, l'oxyde d'argent humide, en quantité suffisante pour le transformer complètement en oxyde de triméthylsulfine $(\text{CH}^3)_3\text{S.OH}$; ceci fait la solution aqueuse de l'oxyde a été évaporée en consistance sirupeuse, reprise par l'alcool à 90° , filtrée et traitée par une solution aqueuse concentrée d'acide cyanhydrique en léger excès ; le produit fut soumis à l'évaporation dans le vide en présence de l'acide sulfurique et se prit au bout d'un temps assez long en masse cristalline brunâtre, qui fut redissoute dans l'alcool à 95° et reprecipitée par l'éther à 65° et soumise de nouveau à l'évaporation ; la masse cristalline obtenue était presque entièrement formée de cristaux incolores, englobés dans un milieu amorphe coloré dont nous n'avons pu les isoler : cette impureté constituée en grande partie par du carbonate de sulfine se forme pendant la longue évaporation, elle n'empêche pas cependant de vérifier que l'on a bien là le cyanure de sulfine, en effet, en traitant ces cristaux par le cyanure d'argent, celui-ci est dissous et par évaporation on obtient les cristaux de cyanure double de sulfine et d'argent ; les acides dégagent de l'acide cyanhydrique, mélangé d'acide carbonique ; par le *nitrate d'argent on a un précipité blanc qui se redissout par agitation*, c'est-à-dire qu'il se forme bien un cyanure double soluble ; l'iodure d'argent est dissous également et la solution évaporée donne des cristaux dont les propriétés sont les mêmes que celles des cyanures doubles mais dont la composition est :

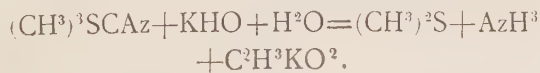


et dont nous avons déjà parlé précédemment ; les per-

sels de fer ne sont pas colorés en rouge sang ; il ne s'est donc pas formé de sulfocyanure ; la seule impureté est donc le carbonate ; nous espérons modifier le mode opératoire de façon à empêcher complètement la production de celui-ci. En évaporant la solution aqueuse du corps obtenu avec un peu de sulfure d'ammonium il se forme un sulfo-cyanure colorant en rouge les persels de fer.

En étendant le même procédé aux autres sulfines nous avons obtenu le même résultat pour le cyanure de triéthylsulfine ; le cyanure de diméthyléthylsulfine était complètement noir, et nous n'avons rien pu obtenir de cristallisé pour le cyanure de diéthylméthylsulfine ; quant aux analyses que nous avons faites de ces corps, elles ont donné des chiffres s'écartant d'une façon trop sensible pour être publiés.

Quoiqu'il en soit, il est permis dès à présent de dire que les cyanures de sulfine sont des corps fixes, se présentant sous la forme de cristaux incolores, solubles dans l'eau, dans l'alcool, déliquescents, et insolubles dans l'éther ; ce sont de véritables cyanures, perdant leur acide cyanhydrique sous l'influence des acides étendus et se transformant en sels correspondants. Gauhe ayant dit que sous l'influence des alcalis à 100° le cyanure de triéthylsulfine (et nous avons vu que ce chimiste devait en réalité n'avoir que le cyanure double) donnait du sulfure d'éthyle, de l'ammoniaque et de l'acide propionique, nous avons cherché à vérifier le fait ; on a opéré avec le cyanure de triméthylsulfine et on aurait dû avoir dans ce cas :



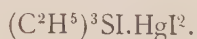
On a chauffé en tube scellé à 100° une solution aqueuse

de cyanure de triméthylsulfine avec de la potasse ; la température a été maintenue pendant deux heures et le tube ouvert après refroidissement : il n'y avait pas de pression et il ne se dégageait aucune odeur ammoniacale ; le liquide du tube s'était séparé en deux couches, une, supérieure, incolore, distillable, à basse température, et d'une odeur rappelant la méthylamine ; la couche inférieure a été additionnée d'un léger excès d'acide sulfurique et soumise à la distillation : on n'a pas pu constater la présence d'acide acétique dans le liquide distillé ; ici encore nous sommes donc en désaccord avec Gauhe ; nous comptons néanmoins reprendre cette partie en opérant sur des quantités de produit plus considérables.

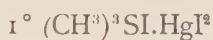
CHAPITRE IV

IODOMERCURATES DE SULFINES.

L'iodure de triéthylsulfine se combine à l'iodure mercurique pour donner le sel double.



Cet iodomercurate ayant été seul décrit, nous avons préparé les iodomercurates des autres sulfines que nous avons entre les mains; le procédé suivi consistait à traiter les iodures de sulfines par le chlorure mercurique en solution alcoolique; il est nécessaire d'employer l'alcool, car l'eau peut dissocier les iodomercurates.



Pour préparer l'iodomercurate de triméthylsulfine on a pris une solution aqueuse de l'iodure $(\text{CH}^3)^3\text{SI}$, que l'on a traitée par un léger excès d'une solution alcoolique de chlorure mercurique; dans ces conditions le titre alcoolique du mélange liquide est d'environ 50° et il ne se produit pas de dissociation; le sel double se dépose, on le recueille sur un filtre et on le purifie par deux ou trois cristallisations dans l'alcool à 90° bouillant.

Ce corps se présente sous la forme d'aiguilles jaune pâle, fort légères dans lesquelles nous avons dosé le mercure, le carbone et l'hydrogène.

Pour doser le mercure on prenait un certain poids de matière qu'on dissolvait dans l'alcool à 90°; la solution

était étendue d'eau et additionnée d'un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque ; le précipité était alors recueilli sur un filtre sans plis qu'on avait taré après l'avoir porté dans une étuve à 100° et laissé refroidir sous la cloche à acide sulfurique ; le précipité était lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage n'eussent plus d'action sur le nitrate d'argent ; on le desséchait ensuite dans l'étuve à 100° et on laissait refroidir en présence de l'acide sulfurique : l'augmentation de poids du filtre indiquait la quantité de sulfure mercurique. Nous avons ainsi trouvé :

$$\begin{array}{l} \text{Matière} = 0,3265 \\ \text{HgS} = 0,114 \text{ soit Hg} = 30,06 \% \quad \text{Hg} = 30,39 \% \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Théorie pour} \\ (\text{CH}_3)_3\text{SI.HgI}^2 \end{array}$$

et dans une seconde opération :

$$\begin{array}{l} \text{Matière} = 0,1876 \\ \text{HgS} = 0,0656 \text{ soit Hg} = 30,14 \% \quad \text{Hg} = 30,39 \% \end{array}$$

Le carbone et l'hydrogène ont été dosés par la méthode ordinaire ; nous nous sommes contenté d'interposer un tampon d'amianthe à la fin du tube ; du reste, en chauffant cette extrémité avec précaution, le mercure ne nous a nullement gêné.

$$\begin{array}{l} \text{Matière} = 0,3462 \\ \text{CO}_2 = 0,0672 \text{ soit C} = 5,29 \% \quad \text{C} = 5,47 \% \\ \text{H}_2\text{O} = 0,0468 \text{ soit H} = 1,50 \% \quad \text{H} = 1,36 \% \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Théorie.} \end{array}$$

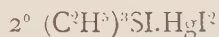
ACTION DES DISSOLVANTS. — Si l'on traite cet iodo-mercurate par l'eau froide, on constate qu'il ne se dissout qu'une partie insignifiante ; si l'on fait bouillir pendant quelques minutes, une certaine quantité de sel se dissout et se reprécipite à froid ; la liqueur froide filtrée et évaporée à siccité peut présenter quelques points rouges qui sont de l'iodure mercurique ; on peut constater en outre

par un traitement à l'eau froide qu'il s'est formé un peu d'iodure de sulfine; l'eau bouillante a donc dissocié un peu d'iodomercurate, mais cette proportion est très faible et généralement nulle.

L'alcool à 45° dissout une certaine quantité d'iodomercurate; à froid, nous avons trouvé 0 gr. 0635 pour 20 gr. 8935 d'alcool, soit 0 gr. 303 pour 100 grammes.

L'alcool à 90° a une action dissolvante plus forte; nous avons trouvé 1 gr. 04 pour 100 grammes. Ces solubilités croissent avec la température, ce qui nous a permis d'obtenir la cristallisation en laissant refroidir une solution saturée à l'ébullition.

L'éther mis en contact, pendant un certain temps avec l'iodomercurate, et évaporé ensuite, n'abandonne qu'un résidu à peine appréciable: on pourrait donc, si les cristallisations ne suffisaient pas à purifier le corps, y arriver en le lavant à l'éther qui enlèverait le chlorure et l'iodure mercuriques.



Nous ne dirons que quelques mots de ce sel qui avait été obtenu avant nous; nous en avons une certaine provision que nous avons préparée en traitant par le chlorure mercurique le résidu de la préparation du sulfure d'éthyle; ce résidu contenant un mélange d'iodure de sodium et d'iodure de triéthylsulfine, par une addition convenable de sublimé celle-ci s'est trouvée seule précipitée; on l'a purifiée par cristallisation dans l'alcool bouillant; pour établir son identité nous nous sommes contenté d'un seul dosage de mercure.

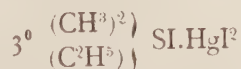
Théorie.

Matière = 0,338

$\text{HgS} = 0,1125$ soit $\text{Hg} = 28,69\%$ $\text{Hg} = 28,57\%$

ACTION DES DISSOLVANTS. — Il n'y aurait qu'à répéter ici ce que nous avons dit pour le composé précédent ; le véritable dissolvant est l'alcool bouillant.

Nous avons également pris le point de fusion et trouvé : 105°-107°



Pour obtenir ce composé nous avons mis en présence les quantités théoriques de sulfure de méthyle et d'iodure d'éthyle pour former l'iodure de sulfine ; nous avons repris celui-ci par l'eau et ajouté un léger excès de chlorure mercurique en solution alcoolique ; le précipité a été recueilli, dissous dans l'alcool à 90° bouillant et purifié par plusieurs cristallisations. Ce sont des aiguilles légères de même aspect que l'iodo mercurate de triméthylsulfine. Nous avons fait deux dosages de mercure à l'état de sulfure et trouvé :

Premier dosage.	Théorie.
Matière = 0.267	
HgS = 0,091 soit Hg = 29,37 %	Hg = 29,76 %
Deuxième dosage.	Théorie.
Matière = 0,308	
HgS = 0.105 soit Hg = 29,38 %	Hg = 29,76 %

Le carbone et l'hydrogène ont été dosés avec les mêmes précautions que pour l'iodomercurate de triméthylsulfine ; il a été trouvé :

	Théorie.
Matière = 0,3784	
CO ² = 0,974 soit C = 7,01 %	C = 7,14 %
H ² O = 0,0678 soit H = 1,99 %	H = 1,63 %

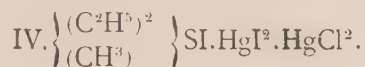
ACTION DES DISSOLVANTS. — L'eau froide n'a presque

aucune action dissolvante; l'eau bouillante en possède davantage, et il ne se produit généralement pas de décomposition.

L'éther mis en contact avec le sel et évaporé ensuite n'abandonne pas de résidu appréciable.

L'alcool est le véritable dissolvant; la solubilité croît avec le degré alcoolique et la température. Ainsi à la température ordinaire 9 gr. 55 d'alcool à 90°, dissolvent 0 gr. 113 de sel, soit 1 gr. 18 pour 100; tandis qu'à l'ébullition 16 gr. 25; 5 d'alcool à 90° ont dissous 0 gr. 205 soit 4 gr. 33 pour 100.

Comme point de fusion nous avons trouvé : 65°-66°



L'iodure de diéthylméthylsulfine est un liquide visqueux, miscible à l'eau en toutes proportions; les sels de cette sulfine ont la plus grande peine à cristalliser et la plus grande tendance à former des sels doubles. En traitant cet iodure comme précédemment, pour obtenir l'iodomercurate, nous avons obtenu une masse épaisse, huileuse, que nous n'avons pu faire cristalliser qu'après un certain nombre de dissolutions dans l'alcool à 50° bouillant; il s'est formé alors des cristaux légers, jaunâtres, présentant la plus grande ressemblance avec les iodomercurates précédents et que nous pensions également avoir une composition analogue. C'est avec cette idée préconçue que nous avons opéré le dosage du mercure :

Premier dosage.	Théorie pour
Matière = 0,268	$(\text{C}^2\text{H}^3)^2\text{CH}^3.\text{SI.HgI}^2$
HgS = 0,128 soit Hg = 41,15 %	Hg = 29,15 %

Deuxième dosage

Matière = 0,348

Hg S = 0,1668 soit Hg = 41,29 %

La concordance des résultats indiquait nettement l'existence d'un composé répondant à une formule différente, et la proportion de mercure trouvée conduisait à la formule :



dans laquelle on a Hg = 41,79 pour 100.

Il a été procédé alors au dosage de carbone et de l'hydrogène :

Premier dosage.

Théorie pour

Matière = 0,274



$\text{CO}^2 = 0,0596$ d'où $\text{C} = 5,93$ % $\text{C} = 6,26$ %

$\text{H}^2\text{O} = 0,0414$ d'où $\text{H} = 1,67$ % $\text{H} = 1,35$ %

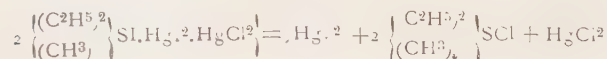
Deuxième dosage.

Matière = 0,3168

$\text{CO}^2 = 0,0694$ d'où $\text{C} = 5,97$ %

$\text{H}^2\text{O} = 0,0504$ d'où $\text{H} = 1,76$ %

ACTION DES DISSOLVANTS. — L'action de l'eau est particulièrement intéressante ; elle produit une décomposition complète du sel en iodure mercurique et chloromercurate. On a pris 0 gr. 1935 du composé qu'on a trituré avec de l'eau froide ; au bout de quelques minutes, le biiodure était complètement séparé, on l'a recueilli sur un filtre taré, et les eaux de lavage ont été réunies au liquide filtré ; après dessiccation le filtre a été repesé, il contenait 0 gr. 1452 d'iodure mercurique ; la quantité théorique pour l'équation :



Serait 0 gr. 1377; tout l'iode du composé est donc éliminé à l'état d'iodure mercurique; on n'en retrouve du reste aucune trace dans le liquide filtré; si l'on additionne celui-ci de quelques gouttes d'une solution de chlorure d'or, il se forme un précipité qu'on a recueilli, lavé et refait cristalliser: le dosage de l'or dans ce précipité a donné:

Matière = 0,1235

Au = 0,0545 d'où Au = 44, 12 %

La théorie pour $(C^2H^5)^2(CH^3)S\ Cl.\ AuCl^3$ exigerait 44, 36 pour 100; quand on traite le sel double par l'eau, il est donc décomposé comme nous l'indique l'équation, et tout l'iode se sépare à l'état de biiodure de mercure.

L'alcool à 90°, surtout à l'ébullition, dissout assez bien ce composé et l'abandonne cristallisé par le refroidissement.

L'éther mis en contact avec ce sel en dissout une certaine quantité; son action n'est donc pas la même que sur les autres iodomercurates.

Le point de fusion a été trouvé de : 55°-56°.



Nous signalerons également ce corps qui paraît se former dans la préparation du précédent; en effet nous avons pu recueillir dans cette préparation une petite quantité de cristaux blancs, solubles dans l'alcool, et se dissociant par l'eau en donnant de l'iodure mercurique; après une purification dans l'alcool bouillant nous avons fait un dosage de mercure :

Théorie pour

Matière = 0,2063

$(C^2H^5)^2(CH^3)SCl.HgI^2$

HgS = 0,0796 d'où Hg = 33,25 % Hg = 33,64 %

Le peu de matière dont nous disposions ne nous a pas permis de faire d'autres essais.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU BROMURE DE SULFURE MÉTHYLIQUE

Ce corps a été découvert par Cahours. « Introduit-on
« dans un tube de verre, dit ce chimiste, 15 à 20 centimè-
« tres cubes de sulfure de méthyle et un volume moitié
« moindre d'eau distillée, puis fait-on arriver dans ce li-
« quide par un tube effilé, du brome goutte à goutte, la
« couleur de ce dernier disparaît par l'agitation, en même
« temps qu'on observe une réaction assez vive. Si l'on
« arrête l'addition du brome lorsque la décoloration cesse
« de se produire, on obtient une masse cristalline d'un
« jaune rougeâtre, que quelques gouttes de sulfure de
« méthyle décolorent complètement. Ce produit est très
« soluble dans l'eau, déliquescent et fournit une dissolu-
« tion incolore qui, placée sous le récipient de la machine
« pneumatique à côté d'un vase renfermant de l'acide sul-
« furique, laisse déposer de beaux octaèdres jaunes d'ambre
« transparents et doués de beaucoup d'éclat $(\text{CH}^3)_2\text{SBr}_2$,
« qui par l'oxyde d'argent humide donnent $(\text{CH}^3)_2\text{SO}$,
« corps liquide, se concrétant par le froid, entièrement
« neutre aux réactifs colorés », formant des sels avec les
acides, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et que Saytzeff

avait obtenu en traitant le sulfure de méthyle par l'acide azotique : il se produit ainsi un azotate, répondant à la formule $(\text{CH}^3)_2\text{SO}.\text{AzO}^3\text{H}$ que l'on décompose par le carbonate de baryte.

L'action du brome sur le sulfure de méthyle est des plus violentes, et dans la préparation précédente pour obtenir de bons résultats, il convient de refroidir avec de la glace le vase où l'on opère ; la quantité d'eau indiquée par Cahours me semble insuffisante, le produit se prenant en masse bien avant que tout le sulfure soit transformé en bromure ; j'emploie généralement volumes égaux de sulfure et d'eau distillée. De plus la réaction n'est peut-être pas aussi simple qu'elle le paraît et se complique pendant l'évaporation dans le vide, car la cloche se remplit au bout de quelques jours de vapeurs acides et l'acide sulfurique se recouvre d'une couche blanchâtre ; quant au bromure il se dépose en magnifiques cristaux, mais c'est un corps très instable, qui doit être conservé dans un lieu frais, sans quoi il s'altère, devient liquide et le brome est mis en liberté. Nous avons ainsi été amené à essayer sur le bromure de Cahours l'action de différents réactifs.

1° *Action de l'eau.* — L'eau donne une solution incolore, *pourvu qu'elle soit en quantité suffisante*, j'ai trouvé qu'il fallait environ 148 grammes d'eau pour une molécule de bromure = 222 grammes, ce qui conduirait à 8 molécules de H^2O pour une molécule de $(\text{CH}^3)_2\text{SBr}^2$. Cette solution s'opère avec *dégagement de chaleur* et le produit fait rougir le tournesol, l'orangé Poirier et *décompose les carbonates* ; le composé $(\text{CH}^3)_2\text{SBr}^2$ s'est donc dissocié en acide bromhydrique et $(\text{CH}^3)_2\text{SO}$; si cette solution est remplacée dans le vide sec, on retrouve le composé primitif, par suite d'une recombinaison inverse qui se fait à mesure

que l'eau s'évapore ; si l'on place également sous la cloche un peu de potasse ou de chaux et qu'on dissolve cet alcali dans l'acide azotique, une fois l'évaporation précédente terminée, on voit qu'elle précipite par le nitrate d'argent ; il s'est donc dégagé sous l'influence de l'eau un peu d'acide bromhydrique, nouvelle preuve d'une dissociation.

2° *Action des alcalis.* — Si l'on détermine l'acidité de la solution aqueuse précédente au moyen d'une dissolution titrée de potasse, on voit qu'elle correspond exactement à deux molécules d'acide bromhydrique. Si au lieu de prendre une solution aqueuse, nous dissolvons le bromure de sulfure dans l'alcool absolu, celui-ci aura une réaction acide, mais ne décomposera pas les carbonates, et la solution alcoolique traitée par la potasse titrée indiquera encore qu'il faut deux molécules de potasse pour une molécule de bromure.

Si l'on traite à froid, le bromure $(\text{CH}^3)_2\text{SBr}^2$ par un léger excès d'ammoniaque aqueuse et qu'on laisse évaporer dans le vide en présence d'acide sulfurique, on obtient un résidu de bromure d'ammonium exempt de tout composé sulfuré ; ainsi 0 gr. 9685 de $(\text{CH}^3)_2\text{SBr}^2$ donnent un résidu dont le poids est de 0 gr. 861 ; la théorie pour AzH^4Br exigerait 0 gr. 855 ; ce résidu dissous dans l'eau distillée ne précipite pas par le bichlorure de mercure ; le chlorure d'or y produit une coloration rouge comme dans tous les bromures, mais il ne se forme pas trace de précipité, si concentrées que soient les liqueurs : le brome a été dosé à l'état de bromure d'argent ; l'analyse a donné :

Trouvé.	Calculé pour AzH^4Br .
$\text{Br} = 81,86 \%$	81,83 %

Pour doser l'ammoniaque nous avons traité un poids

connu du résidu par la potasse à l'ébullition et recueilli les vapeurs dans une solution titrée d'acide sulfurique ; la proportion d'ammoniaque ainsi trouvée fut 17 grammes 10 0/0. la théorie exigerait 17 grammes 34 0/0 ; ainsi le brome est enlevé par l'ammoniaque aqueuse avec la plus grande facilité, et l'oxysulfure formé se sépare par évaporation.

L'aniline et la pyridine nous ont donné les mêmes résultats ; ces corps en présence de l'eau s'emparent du brome pour donner des bromhydrates correspondants.

Si l'on fait agir l'ammoniaque en solution alcoolique les résultats sont différents ; voici comment nous avons opéré ; le bromure de sulfure était dissous dans l'alcool absolu et la solution maintenue dans de la glace, pendant qu'on y faisait passer un courant de gaz ammoniac parfaitement desséché, jusqu'à refus ; il se formait alors une masse considérable de cristaux qui ont été reconnus être du bromure d'ammonium ; quant au liquide, il fut soumis à la distillation fractionnée et on put en retirer deux produits non miscibles à l'eau, l'un passant vers 40° c'était du sulfure de méthyle, l'autre de 140° à 150°, nous a paru, d'après ce point d'ébullition et son odeur, être du bromoforme ; nous le croyons d'autant plus qu'en opérant d'une manière analogue sur le composé $(CH^3)_2SI^2$ nous avons pu isoler de l'iodoforme. Le bromure de sulfure méthylique ne se comporte donc pas vis-à-vis de l'ammoniaque comme un éther bromhydrique ou un bromure acide et il ne se forme ni amine ni amide. Quant à l'action du bromoforme sur le sulfure de méthyle elle a été étudiée par M. Cahours qui a vu qu'en vase clos, la liqueur des hollandais bromée, le propylène bromé, le bromoforme agissent au bain-marie sur le sulfure de méthyle pour donner des composés cristallisables solubles dans l'eau ; ces composés traités par

l'oxyde d'argent humide se transforment en produits doués d'une alcalinité considérable donnant des chloroplatinates nettement cristallisés.

3° ACTION DU ZINC. — Lorsqu'on traite une solution aqueuse de bromure de sulfure méthylique par le zinc, il y a un vif dégagement d'hydrogène, tandis que le zinc se dissout, et après évaporation on retrouve le bromure de zinc; en solution alcoolique les choses ne se passent pas de la même façon; voici comment on a opéré. 20 grammes de bromure de sulfure ont été dissous dans l'alcool absolu et la solution placée dans un flacon bouché à l'émeri; on a alors ajouté par petites parties du zinc laminé pur, en ayant soin de ne faire une addition de zinc que lorsque le liquide était complètement refroidi; à chaque morceau de zinc ajouté, la température s'élevait, on voyait des bulles se dégager, mais le flacon était vivement rebouché et refroidi; quand on le débouchait il n'y avait pas de forte pression à l'intérieur; c'est-à-dire qu'il y avait fort peu d'hydrogène mis en liberté; la quantité de zinc qui s'est ainsi dissoute a été de 5 gr. 95, c'est-à-dire celle qui était nécessaire pour saturer le brome du composé (ce. le-ci étant 5 gr. 85). Le produit se présentait alors sous la forme d'une solution incolore, neutre au tournesol, ne décomposant pas les carbonates et qui a été soumise à l'évaporation dans le vide en présence d'acide sulfurique. Ce liquide est devenu fort visqueux, mais on n'a pu obtenir la cristallisation quelque temps qu'on l'eût laissé dans le vide sec; nous y avons alors dosé le brome et le zinc; le brome a été dosé volumétriquement au moyen d'une solution titrée de nitrate d'argent et par les pesées à l'état de bromure d'argent.

Voici les résultats obtenus :

Premier dosage volumétrique.

Matière = 0,623

Br = 0,352 soit 56, $\frac{\%}{100}$

Deuxième dosage (Pesées)

Matière = 0,569

Théorie pour
(CH³)²SZnBr²

AgBr = 0,754 d'où Br = 56,36 $\frac{\%}{100}$ Br = 55,74 $\frac{\%}{100}$

3° Dosage du zinc.

Le zinc a été dosé par la méthode des pesées ; précipité à l'état de sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque, il a été calciné avec un peu de soufre dans un courant d'hydrogène (M. Riban n'avait pas encore publié son procédé à cette époque).

Théorie pour

Matière = 0,5097

(CH³)²SZnBr²

ZnS = 0,178 d'où Zn = 23,38 $\frac{\%}{100}$ Zn = 22,64 $\frac{\%}{100}$

Le brome et le zinc sont donc en léger excès dans le composé, ce que nous attribuons à une légère volatilisation de sulfure de méthyle pendant les opérations, et nous pouvons lui attribuer la formule



Il y a lieu de rapprocher ce composé des corps qu'a obtenus Nicklès avec l'éther ordinaire ; l'éther se combine à certains chlorures et bromures métalliques en donnant des composés cristallisables, décomposables par l'eau et par la chaleur, faisant effervescence avec les carbonates ; les combinaisons bromurées ont été décrites par Nicklès qui les a obtenues en faisant agir du brome sur le métal en présence de l'éther, ce chimiste a ainsi préparé l'éther bromoaluminique.



Composé très fusible et très déliquescent, imparfaitement soluble dans l'eau ; l'éther bromoantimonieux



liquide huileux, commençant à bouillir à 91° en perdant du brome, de l'éther et de l'acide bromhydrique, en même temps qu'une partie du produit passe inaltérée ; le résidu est formé de bromure d'antimoine (Annales de physique et chimie (3) Tome LXII. Comptes-rendus. Tome LII).

Cette analogie entre l'éther et les sulfures alcooliques n'a pas lieu de surprendre, les seconds pouvant être considérés comme les premiers dans lesquels l'oxygène se trouverait remplacé par le soufre et Schutzenberger a pu combiner le brome à l'éther ordinaire pour obtenir des cristaux dont le formule est $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{OBr}^3$. De plus dans le bromure antimonieux de Nicklès l'oxygène est tétravalent.

PROPRIÉTÉS DE $(\text{CH}^3)_2\text{SznBr}^2$. — Ce corps se présente sous la forme d'un liquide visqueux, qui finit cependant par cristalliser, et ces cristaux sont assez volumineux, incolores, solubles dans l'eau, l'alcool, insolubles dans l'éther ; la solution aqueuse a une réaction acide et décompose les carbonates ; par la chaleur ce composé devient rapidement fluide ; si l'on chauffe davantage il y a décomposition, le produit noircit et il se dégage du sulfure de méthyle, un liquide d'odeur infecte, et le liquide distillé traité par le nitrate d'argent donne un précipité de bromure d'argent ; il y a donc un bromure dans le produit distillé, bromure qui peut être du corps primitif ou pro-

venir de la décomposition de celui-ci; le résidu de la distillation est formé d'un mélange de bromure de zinc et de charbon. Maintenu quelque temps dans le vide à 100° il ne s'est pas altéré.

Si l'on traite la solution aqueuse de $(\text{CH}^3)_2\text{SZnBr}^2$ par une solution de bichlorure de mercure, il se forme un précipité blanc qui disparaît d'abord pour devenir ensuite permanent quand la proportion de bichlorure est suffisante; ce précipité a été recueilli, lavé, et desséché dans le vide en présence d'acide sulfurique; le mercure y a été dosé à l'état de sulfure et on a trouvé 53, 52 pour 100 qui correspond très sensiblement à la formule



Pour nous procurer une quantité plus grande de produit et plus rapidement, nous avons opéré de la façon suivante : nous avons mis dans de l'alcool absolu du bromure de sulfure méthylique et nous l'avons saturé avec les précautions voulues par du zinc laminé; ceci fait nous avons ajouté du bichlorure en solution saturée à l'ébullition, tant que le liquide était susceptible de précipiter par ce réactif; on a laissé refroidir et le précipité a été recueilli et purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool à 90° bouillant; les cristaux ont été desséchés sous une cloche ordinaire en présence d'acide sulfurique, 2 dosages de mercure ont donné les résultats suivants :

Premier dosage.	Théorie pour
Matière = 0,2505	$(\text{CH}^3)_2\text{S.Hg} < \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$
$\text{HgS} = 0,1522$ - soit $\text{Hg} = 52,37$.	$\text{Hg} = 52,98$ / 0.
Deuxième dosage.	
Matière = 0,1785	
$\text{HgS} = 0,109$ d'où $\text{Hg} = 52,63$.	

Le brome et le chlore ont été précipités ensemble par le nitrate d'argent et le précipité mixte, lavé, séché et calciné, dans une capsule tarée : on a ainsi trouvé :

$$\text{Matière} = 0,0932$$

$$\text{AgBr} + \text{AgCl} = 0,0825 \text{ soit } 88,51 \%$$

pour la formule adoptée il faudrait 87, 81 0/0.

PROPRIÉTÉS. — Ce corps se présente sous forme de cristaux blancs d'odeur sulfurée ; un peu soluble dans l'eau ; plus soluble dans l'alcool et assez soluble dans l'alcool bouillant d'où il cristallise par refroidissement ; il est très soluble dans l'éther ; sous l'action de la chaleur il perd rapidement son sulfure de méthyle, aussi faut-il le dessécher à froid. Ce corps rentre dans la série des chloromercures obtenus par Loir : $(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{S}.\text{HgCl}_2$ par exemple, il est toutefois moins stable, car ceux-ci peuvent encore être desséchés à l'étuve vers 60 sans perdre le sulfure d'éthyle ou de méthyle.

4° ACTION DU CHLORE SUR LE BROMURE DE SULFURE MÉTHYLIQUE. — Nous avons étudié cette action dans l'espoir d'arriver à préparer le chlorure correspondant $(\text{CH}^3)_2\text{SCl}_2$; Ce chlorure n'est pas décrit ; Cahours dit seulement qu'il paraît se former quand on fait arriver du chlore avec précaution dans le sulfure refroidi ; nous avons essayé cette préparation en opérant comme pour le bromure, c'est-à-dire en faisant arriver par bulles le chlore au moyen d'un tube effilé plongé dans l'eau au-dessus de laquelle se trouvait le sulfure de méthyle ; la réaction quoique encore très énergique était ainsi singulièrement modérée, mais nous n'avons pu obtenir que des produits jaunâtres, huileux, non miscibles à l'eau et qui après avoir été traités

par un courant d'acide carbonique pour les débarrasser de l'acide chlorhydrique distillaient de 80° à 150° sans point d'arrêt manifeste ; on avait donc affaire à un mélange de sulfures chlorés ; étudiés par M. Riche (*Annales de Phys. et chim.*, 1855.). Convaincu qu'il n'y avait rien à espérer d'une action directe du chlore sur le sulfure, c'est alors que nous avons songé à faire agir le chlore sur le bromure, une partie de l'énergie se trouvant déjà détruite dans ce cas. On a fait une solution aqueuse de bromure de sulfure et on y a fait passer lentement un courant de chlore jusqu'à ce que tout le brome se fut séparé ; on a alors séparé celui-ci qui formait la couche inférieure du liquide, de la couche supérieure, à peu près incolore ; celle-ci a été mise à évaporer dans le vide en présence d'acide sulfurique et de potasse destinée à absorber les vapeurs d'acide chlorhydrique ; au bout de plusieurs jours le liquide évaporé avait abandonné un résidu cristallin ; ces cristaux étaient incolores, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, et l'éther ; la solution précipitait par le nitrate d'argent et le chlorure de baryum ; ils étaient constitués par un mélange de chlorure et de sulfate ; après avoir ajouté la quantité exactement nécessaire de baryte pour précipiter l'acide sulfurique, on a ajouté à la solution filtrée quelques gouttes d'acide chlorhydrique et évaporé de nouveau dans le vide en présence d'acide sulfurique et de potasse. Un dosage de chlore effectué dans les cristaux ainsi obtenus a donné ;

Théorie pour

Matière = 0,1672

$(\text{CH}^3)_2\text{SO} \cdot \text{HCl}$

$\text{AgCl} = 0,2062$ d'où $\text{Cl} = 30,50\%$ „ $\text{Cl} = 31,00\%$ „

Le corps formé par le chlore passant dans une solution

aqueuse de bromure de sulfure est donc le chlorhydrate de l'oxyde que Saytzeff avait obtenu en traitant le sulfure de méthyle par l'acide azotique et Cahours en traitant par l'oxyde d'argent humide le bromure de sulfure méthyl-ique; ce résultat concorde avec la décomposition par l'eau du bromure de sulfure en acide bromhydrique et oxyde.

II. — PRÉPARATION DE L'IODURE DE SULFURE MÉTHYLIQUE

N'ayant pu jusqu'ici isoler les chlorures de sulfure, nous avons cherché à obtenir les iodures correspondants, qui n'ont pas encore été préparés; ici nous avons été plus heureux.

Rathke a tenté d'obtenir l'iodure de sulfure d'éthyle $(C^2H^5)_2SI^2$ et pour cela a traité le bromure correspondant par l'iodure de potassium; mais il ne s'est pas fait ainsi une double décomposition pure et simple et le produit obtenu, liquide noirâtre, était une combinaison de l'iodure cherché avec l'iodure de potassium. Ici pourtant, plutôt qu'avec le chlore, il y avait lieu de tenter l'action directe de l'iode, car il est facile de se convaincre que l'énergie de la réaction diminue du chlore à l'iode et nous avons pu nous procurer les iodures cherchés en mélangeant les quantités théoriques d'iode et de sulfure alcoolique; la réaction est assez vive et dégage assez de chaleur pour que le mélange ne soit pas effectué sans certaines précautions; voici comment nous avons opéré; on prenait un flacon bouché à l'émeri, à large ouverture et d'une contenance d'environ 60 grammes, dans lequel on pesait une quantité déterminée d'iode; ceci fait, on remplaçait le bouchon de verre par un autre en caoutchouc percé de deux trous, dont l'un était muni d'un tube à brome, l'autre

d'un tube effilé à sa partie extérieure et servant de tube de sûreté; le flacon contenant l'iode était placé dans de l'eau très froide ou de la glace; on introduisait dans le tube à brome la quantité théorique de sulfure de méthyle, et on laissait couler celui ci goutte à goutte sur l'iode en agitant continuellement; de cette façon il n'y avait aucune perte de sulfure de méthyle et l'on obtenait bien le produit cherché $(\text{CH}^3)_2\text{SI}^2$.

C'est un produit solide à la température ordinaire, de couleur foncée, ayant l'aspect de l'iode et d'une odeur désagréable qui n'est ni celle du sulfure de méthyle, ni celle de l'iode; insoluble dans l'eau, il est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; il se distingue donc en ce point du bromure correspondant qui est surtout soluble dans l'eau où il se décompose en oxyde et acide bromhydrique.

Un poids connu abandonné dans un verre de montre n'a pas varié au bout de plusieurs jours; il en est de même dans le vide sec, lorsqu'on ne l'y maintient pas trop longtemps; on a soumis à l'analyse un échantillon qui avait séjourné 24 heures sous une cloche à acide sulfurique; voici les résultats obtenus :

		Théorie pour
Matière = 0,3972		$(\text{CH}^3)_2\text{SI}^2$
CO^2 = 0,1036	d'où C = 7,11 %	C = 7,57 %
H^2O = 0,075	d'où H = 2,09 %	H = 1,89

Pour cette analyse, on avait mélangé la matière avec une forte proportion de chromate de plomb.

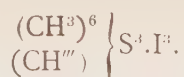
ACTION DE LA CHALEUR. — Ce corps fond à la température de 24° - 25° sans se décomposer, et l'on peut conti-

nuer à élever la température sans produire de décomposition ; lorsqu'on le maintient au bain-marie à 100° pendant une heure, il se dégage un peu de sulfure de méthyle ; mais la décomposition n'est que partielle, en chauffant davantage, elle augmente, et de l'iode est mis en liberté ; en chauffant fortement, la décomposition devient totale et, si l'on opère dans une capsule de porcelaine, tout résidu finit par disparaître. Nous avons tenté une distillation dans le vide, mais dans ce cas il faut encore chauffer à une température à laquelle le corps se décompose.

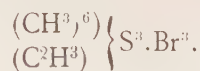
ACTION DE L'AMMONIAQUE. — Quand on ajoute à l'iodure de sulfure méthylique un excès d'ammoniaque aqueuse, il y a décoloration et dépôt d'un corps jaunâtre, en faible proportion et qui se redissout à la longue ; le sulfure de méthyle ne se sépare pas, il s'est donc transformé en oxyde soluble ; on constate également qu'il s'est formé de l'iodure d'ammonium. Si l'on remplace l'ammoniaque aqueuse par de l'ammoniaque alcoolique, en traitant par exemple l'iodure de sulfure par un excès d'alcool absolu saturé de gaz ammoniac parfaitement sec, les choses se passent différemment : le liquide s'échauffe, mais il n'y a pas décoloration ; si l'on chauffe alors en tubes scellés à 100° pendant 2 heures il y a décoloration complète et formation d'une grande quantité d'un corps blanc, cristallisé, très soluble dans l'eau et qui a été reconnu pour de l'iodure d'ammonium ; ces cristaux ont été séparés du liquide et celui-ci soumis à la distillation fractionnée en séparant ce qui passait au-dessous de 50° ; cette partie qui était alcoolique fut traitée par un excès d'eau distillée ; il se sépara un liquide qui fut distillé avec précaution au bain-marie en ne laissant pas la température s'élever au-dessus

de 41°; on recueillit ainsi un liquide qui n'était autre que le sulfure de méthyle, ainsi que le témoignaient le point d'ébullition, l'odeur, la combinaison mercurique, etc., quant au résidu de la distillation il fut abandonné à l'évaporation spontanée et laissa un corps jaunâtre, en paillettes, d'odeur particulière qui était de l'iodoforme; l'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'iodure de sulfure méthylique est donc la même que sur le bromure correspondant: du sulfure de méthyle est mis en liberté et le brome ou l'iode réagissant pour son compte donne du bromoforme ou de l'iodoforme; on peut constater également, avec la formation de l'iodure d'ammonium, la production d'une petite quantité d'iodure de triméthylsulfine.

Cahours a vu que l'iodoforme se dissolvait abondamment dans le sulfure de méthyle et s'y combinait à 100°, la solution brunit alors et laisse déposer une masse cristalline brunâtre répondant sans doute à la formule



par analogie avec le bromure d'éthylène bromé qui dans les mêmes conditions donne :



La formule du composé iodé ne nous paraît pas établie d'une façon certaine; quant à nous, nous avons obtenu dans différentes opérations, un corps cristallin brunâtre qui s'était formé par réaction de l'iodoforme sur le sulfure de méthyle, mais les analyses n'en ont pas donné des chiffres assez concordants pour établir sa formule avec certitude.

ACTION DE L'OXYDE D'ARGENT. — L'oxyde d'argent humide se comporte avec l'iodure de sulfure méthylique comme avec le bromure et donne naissance à l'oxyde de Cahours $(\text{CH}^3)_2\text{SO}$, liquide sirupeux soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais qui donne avec les acides des corps cristallisés, entre autres le chlorhydrate



qui nous a servi à le caractériser.

ACTION DU CYANURE D'ARGENT. — Le cyanure d'argent se comporte avec l'iodure de sulfure de méthyle comme avec le bromure; dans le cas de celui-ci en solution aqueuse il y avait dégagement d'acide cyanhydrique, mais en solution alcoolique une molécule seule de cyanure d'argent agit et on a la réaction :



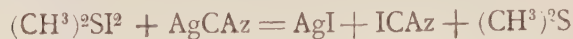
Il est à présumer que c'est cette réaction qui a conduit Cahours à son procédé de synthèse des éthers sulfocyaniques proprement dits; on sait que ce procédé consiste à chauffer en tubes scellés à 100° un mélange de sulfure de méthyle et de bromure de cyanogène :



Dans le cas de l'iodure de sulfure méthylique les choses se passent de la même façon; cet iodure est décoloré lorsqu'on a ajouté à sa solution alcoolique une molécule de cyanure d'argent, si l'on soumet à une distillation ménagée le liquide surnageant, en ne laissant pas la température dépasser 41° , on recueille le sulfure de méthyle régénéré; si l'on soumet une autre partie à l'évaporation spontanée il reste des cristaux d'iodure de cyanogène : ces cristaux ont

été caractérisées par leur forme, leur odeur, et le dégagement d'iode dans un tube chauffé.

La réaction du cyanure d'argent est donc bien :



Après avoir ajouté à une solution alcoolique d'iodure de sulfure de méthyle un excès de cyanure d'argent, nous l'avons chauffée à 100° en tubes scellés pendant plusieurs heures ; les tubes débouchés ont montré qu'il ne s'était pas formé de gaz, ils contenaient une petite quantité d'aiguilles cristallines qui ont été isolées à la main ; ces aiguilles étaient légèrement colorées, mais en majeure partie incolores, insolubles dans l'alcool et dans l'éther ; traitées par l'eau elles se sont décomposées en donnant un dépôt jaunâtre d'iodure d'argent et une solution d'iodure de triméthylsulfine : il se forme dans la réaction de l'iodure de triméthylsulfine, et il est probable que dans les conditions de l'expérience il se forme des cristaux de l'iodure double



Le contenu des tubes a été filtré et séparé ainsi du précipité argentique, mais le liquide filtré contenait en solution des sels d'argent, iodure et cyanure, qui se précipitaient quand on ajoutait de l'acide azotique ; ce liquide a été soumis à la distillation fractionnée et on a pu recueillir ainsi une petite quantité, très faible d'ailleurs, de sulfure de méthyle ; à la température de 50° à 80° on a recueilli la plus grande partie de l'alcool qui était chargé de vapeurs cyanhydriques, ainsi que de traces d'ammoniaque qui ont été caractérisées par la formation d'un chloroplatinate. Le résidu liquide de la distillation a été séparé par filtration du dépôt d'iodure et de cyanure d'argent qui

s'était formé : il contenait encore après filtration de l'argent dissous et nous avons cherché alors s'il s'était formé du sulfocyanure de méthyle, comme il s'en était formé quand Cahours chauffait à 100° le sulfure de méthyle avec le bromure de cyanogène : nous n'en avons trouvé aucune trace ; nous avons pu cependant constater la présence de traces de sulfocyanure de triméthylsulfine.

Le soufre se trouvait donc dans le sel double d'argent ; pour voir sous quelle forme il y entraît nous avons additionné la solution d'un léger excès d'acide chlorhydrique et filtré : il s'est dégagé de l'acide cyanhydrique et l'argent est resté sur le filtre ; la liqueur filtrée a été évaporée à siccité et a laissé un résidu cristallin qui a été repris par l'eau distillée froide ou il s'est facilement dissous ; une partie de cette solution a été additionnée de chlorure d'or, l'autre de chlorure de platine ; on a obtenu ainsi un chloraurate et un chloroplatinate qu'on a purifiés par cristallisation. Le chloroplatinate était un peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante d'où il cristallisait par refroidissement ; l'analyse a donné :

Matière = 0,1864

Co² = 0,0854 d'où C = 12,49 %.

H²O = 0,0570 d'où H = 3,39 %

Le platine a été dosé par calcination dans une capsule tarée :

Matière = 0,1148

Pt = 0,0396 soit 34,49 %.

Ces chiffres répondent à la formule :



pour laquelle on a :

$$C = 12,76$$

$$H = 3,18$$

$$Pt = 34,92$$

Le chloraurate était jaune pâle, peu soluble dans l'eau où il s'altérerait à l'ébullition ; plus soluble dans l'alcool, surtout dans l'alcool bouillant ; soluble dans l'éther, l'analyse a donné les chiffres suivants :

$$\text{Matière} = 0,1632$$

$$\text{CO}^2 = 0,0532 \text{ d'où } C = 8,88$$

$$\text{HO} = 0,0352 \text{ d'où } H = 2,39.$$

Le dosage de l'or a été opéré par calcination .

$$\text{Matière} = 0,0962$$

$$\text{Au} = 0,0454 \text{ d'où } \text{Au} = 47,19 \text{ } \%.$$

Ces chiffres répondent à la formule



pour laquelle on a :

$$C = 8,65$$

$$H = 2,16$$

$$\text{Au} = 47,35.$$

Les cristaux formés par l'acide chlorhydrique sont donc du chlorhydrate du triméthylsulfine ; par suite le composé primitif était du cyanure de triméthylsulfine. On voit donc que lorsqu'on traite l'iodure de sulfure de méthyle par le cyanure d'argent, on n'obtient pas un dicyanure correspondant, mais du cyanure de triméthylsulfine ; il ne se forme pas non plus de sulfocyanate de méthyle, celui-ci se détruisant probablement sous l'action du sel d'argent à 100°.

ACTION DE LA PARALDÉHYDE SUR L'IODURE DE SULFURE DE MÉTHYLE. — Ayant essayé de combiner les aldéhydes au sulfure de méthyle, et n'ayant obtenu que des résultats négatifs nous avons recherché accessoirement s'il y aurait réaction avec l'iodure de sulfure; on a chauffé en tubes scellés à 120° pendant plusieurs heures de la paraldéhyde avec de l'iodure de sulfure méthylique; celui-ci est resté inaltéré.

ACTION DU ZINC. — L'action du zinc est beaucoup moins énergique que pour le bromure de sulfure méthylique; l'iode se combine au zinc et donne peut-être un sel double, mais celui-ci est très instable car après une évaporation de quelques jours dans la cloche à acide sulfurique, il ne reste plus que de l'iodure de zinc.

IODURE DE SULFURE D'ÉTHYLE.

PRÉPARATION. — Ce composé a été préparé de la même façon que le précédent; nous avons mélangé avec les mêmes précautions les quantités théoriques d'iode et de sulfure d'éthyle: la réaction est à peu près aussi énergique, mais le corps obtenu est liquide et n'a pu être solidifié, même sous l'action du chlorure de méthyle.

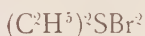
PROPRIÉTÉS. — Ce corps se présente sous la forme d'un liquide noir, d'odeur spéciale et désagréable; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool; abandonné au contact de l'air dans un verre de montre il n'a pas montré d'altération au bout de 48 heures; il n'a pas non plus perdu ses propriétés après un séjour de deux jours sous une cloche contenant de l'acide sulfurique. Nous avons obtenu avec ce corps les mêmes réactions qu'avec le précédent; il répond à la formule.



III. — BROMURE DE SULFURE D'ÉTHYLE

Le bromure de sulfure d'éthyle a été découvert par Cahours qui a opéré de la même façon que pour le bromure de sulfure méthylique et a obtenu ainsi un liquide visqueux offrant la plus grande résistance à toute cristallisation ; Rathke l'a obtenu cristallisé en traitant par l'éther le corps de Cahours et faisant évaporer cet éther.

En opérant comme l'avait fait Cahours nous avons obtenu un liquide jaune, soluble dans l'eau, d'une odeur allylique très prononcée et provoquant le larmolement d'une façon considérable ; le brome, en effet, donne dans ces conditions le produit d'addition



et une série de dérivés bromés ; ayant sursaturé ce liquide par de l'ammoniaque aqueuse, nous avons vu toute odeur disparaître, sauf celle de l'ammoniaque et nous avons soumis le produit à la distillation ; avec les vapeurs ammoniacales il passa un corps huileux, peu miscible à l'eau qui a cristallisé par refroidissement ; ces cristaux ont été séparés par un traitement à l'éther qui les a dissous, puis celui-ci ayant été évaporé, ont été purifiés par sublimation ménagée. Ces cristaux sont très légers, blancs, presque insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther ; ils fondent à 73°-74°.

Ils sont neutres au tournesol et se combinent aux acides pour donner des sels très solubles dans l'eau ; le chlorhydrate a fourni avec le chlorure d'or un chloraurate cristallisé, très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, s'altérant assez facilement, et dans lequel on a dosé l'or ; deux dosages ont été faits et sur des échantillons différents :

Premier dosage.

Matière = 0,139

Au = 0,056 soit 40,28 %

Deuxième dosage.

Matière = 0,1425

Au = 0,056 soit 39,29 %

le premier dosage conduisait pour le chloraurate à un poids moléculaire de 489 et le second à 501, ce qui ferait pour le corps lui même 150 dans le premier cas et 162 dans le deuxième. Nous avons dosé le carbone et l'hydrogène dans le corps lui-même et trouvé :

Premier dosage (matière non sublimée)

Matière = 0,06

CO² = 0,113 soit C = 53,025 %

H²O = 0,0564 soit H = 10,44.

Deuxième dosage (matière sublimée).

Matière = 0,063

CO² = 0,120 soit C = 51,94 %

H²O = 0,06 soit H = 10,58.

Cette matière était azotée, et nous avons trouvé pour l'azote une fois 18,46 pour 100, une autre 18,22.

Pour rechercher et doser le soufre, nous avons employé la méthode de Carius et chauffé avec de l'acide azotique pendant une journée à 270° et deux jours après à 300°; le tube dans les deux cas contenait peu de gaz, le corps n'avait été que très imparfaitement brûlé, et le chlorure de baryum ajouté après évaporation de l'acide azotique donnait un précipité de sulfate très manifeste, mais bien inférieur à celui qu'on aurait dû obtenir; le dosage par la voie sèche a été également tenté, mais n'a pu réussir vu la facilité avec laquelle la matière se volatilise.

La présence du soufre nettement constatée et les chiffres trouvés indiqueraient comme formule :



dans laquelle :

$$\text{C} = 52,50$$

$$\text{H} = 10,00$$

$$\text{Az} = 17,50$$

$$\text{S} = 20,00$$

Cette formule paraît tellement invraisemblable que nous avons nous-même la plus grande peine à l'admettre; ajoutons à cela que ce corps chauffé dans un tube à essai avec de la potasse aqueuse s'est volatilisé sans fournir de traces d'ammoniaque; nous allons tenter d'élucider cette question dès que nous posséderons une quantité de matière suffisante.

CONCLUSIONS

Ce qui précède nous permet de conclure :

1° Que la formation des sulfures alcooliques obtenus en traitant un iodure alcoolique par un sulfure alcalin se fait en deux phases : dans la première, il se fait un iodure de sulfine, dans la seconde cet iodure est décomposé par l'excès de sulfure alcalin et donne le sulfure alcoolique; cette opinion est basée sur deux faits que nous avons observés; 1° la formation des sulfines s'accompagne d'un dégagement de chaleur plus grand que celle des sulfures; 2° les iodures de sulfine sont décomposés par les sulfures alcalins en donnant de l'éther sulfhydrique neutre.

2° Les dérivés des sulfures alcooliques que nous avons étudiés peuvent se diviser en deux classes; l'une répondant au type



X étant monovalent et électro-négatif; l'autre classe répondant au type

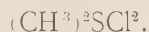


A cette seconde classe appartient le bromure de sulfure méthylique découvert par Cahours; nous avons montré que ce corps se décomposait sous l'influence de l'eau, en donnant l'oxysulfure $(CH^3)^2SO$ et deux molécules d'acide bromhydrique; sous l'influence de l'ammoniaque aqueuse ou des alcalis le brome est enlevé et passe à l'état de bromure alcalin; en solution alcoolique il se fait du bromoforme, mais nous n'avons pu obtenir,

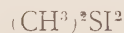
avec l'ammoniaque, l'aniline et la pyridine, ni amine ni amide ; cependant avec l'homologue supérieur nous avons obtenu un corps azoté de composition complexe.

3° Les sulfures alcooliques sont susceptibles de donner avec les bromures des métaux, des bromures doubles analogues à ceux que donne l'éther ordinaire : nous avons ainsi préparé le bromure double de zinc et de sulfure méthylique.

4° Le chlore agit sur les sulfures alcooliques avec une extrême énergie et nous n'avons pu, par union directe, obtenir le composé.



L'iode se comporte comme le brome quoique avec une énergie bien moindre et nous a donné des iodures analogues au bromure de Cahours



par exemple ; ces corps sont encore des combinaisons moléculaires dont l'iode se sépare facilement en agissant ensuite pour son propre compte.

5° Les corps de la série $(\text{CH}^1)_2\text{SX}^2$ sont très instables et se transforment généralement en sulfures dans les réactions ; c'est ainsi qu'en cherchant à remplacer X^2 par $(\text{CAz})^2$ nous avons obtenu un cyanure de triméthysulfine.

6° Les composés de la classe $(\text{CH}^3)_3\text{SX}$ sont des sulfines et sont doués de la plus grande stabilité ; ils forment de nombreuses combinaisons doubles avec les sels de mercure, entre autres des iodomercurates ; ceux-ci peuvent à leur tour se combiner au chlorure mercurique pour donner des sels triples ; nous avons obtenu ainsi.



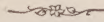
7° Lorsqu'on traite en solution alcoolique un iodure de sulfine par le cyanure d'argent, il ne se forme et il ne peut se former qu'un cyanure double de sulfine et d'argent; c'est un de ces corps, le cyanure double d'argent et de triéthylsulfine qui avait été confondu avec la triéthylsulfinecyanine; ces réactions se font à la température ordinaire.

8° Les cyanures de sulfines eux-mêmes sont des corps cristallisés, non volatils et qui ne peuvent-être obtenus avec les cyanures doubles précédents; leur seul moyen de préparation consiste à traiter les oxydes de sulfines en solution alcoolique par l'acide cyanhydrique; on a la plus grande difficulté à les obtenir exempts de carbonate. Ce sont de véritables sels analogues aux chlorures et qui ne peuvent se former par l'action sur les sulfures alcooliques des nitriles ou des carbylamines; le nom de sulfinecyanines qu'on leur avait donné, sans les avoir obtenus d'ailleurs, ne nous paraît pas devoir être conservé.

Vu et approuvé
Paris le 31 Décembre 1888.
Le Doyen
E. HEBERT

Vu et permis d'imprimer
Paris le 31 Décembre 1888
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris.
GRÉARD

SECONDE THÈSE



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Densités de Vapeurs.

Vu et approuvé

Paris le 31 décembre 1888.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

E. HEBERT

Vu et permis d'imprimer

Paris le 31 décembre 1888.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris.

GRÉARD

IMPRIMERIE DES ÉCOLES
HENRI JOUVE, 23, Rue Racine, PARIS.
